

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002255

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP  
Number: PCT/EP2005/000809  
Filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 27 May 2005 (27.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten internationalen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the international patent application described on the following page, as originally filed.

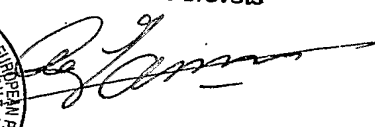
Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet international spécifiée à la page suivante.

Den Haag, den  
The Hague,  
La Haye, le

15 MAR 2005

Der Präsident des Europäischen Patentamts  
Im Auftrag  
For the President of the European Patent Office  
Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.



  
C. v.d. Aa-Jansen

Patentanmeldung Nr.  
Patent application no.  
Demande de brevet n°

PCT/EP 05/000809

**Blatt 2 der Bescheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

---

**Anmeldung Nr.:**  
**Application no.:**  
**Demande n°:**

PCT/EP 05/000809

**Anmelder:**  
**Applicant(s):**  
**Demandeur(s):**

1. WEPPNER, Werner -, Heikendorf, Deutschland

**Bezeichnung der Erfindung:**  
**Title of the invention:**  
**Titre de l'invention:**

Chemisch stabiler fester Lithiumionenleiter

**Anmeldetag:**  
**Date of filing:**  
**Date de dépôt:**

27. Januar 2005 (27.01.2005)

**In Anspruch genommene Priorität(en)**  
**Priority(ies) claimed**  
**Priorité(s) revendiquée(s)**

**Staat:**  
**State:**  
**Pays:**

DE

**Tag:**  
**Date:**  
**Date:**

06. März 2004  
(06.03.2004)

**Aktenzeichen:**

**File no.**

**Numéro de dépôt:**

10 2004 010 892.7

**Bemerkungen:**  
**Remarks:**  
**Remarques:**

## Chemisch stabiler fester Lithiumionenleiter

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft chemisch stabile feste Ionenleiter, insbesondere Lithiumionenleiter, Verfahren zu deren Herstellung und ihre  
5 Verwendung in Batterien, Akkumulatoren und elektronischen Vorrichtungen.

Mobile Energiespeicher mit hohen Energiedichten (und hohen Leistungsdichten) werden für eine Vielzahl technischer Geräte benötigt, allen voran für Mobiltelefone und tragbare Computer (z.B. Notebooks). Von  
10 herausragender Bedeutung sind dabei wiederaufladbare chemische Energiespeicher, insbesondere Sekundärbatterien und Superkondensatoren.

Die bislang höchsten Energiedichten im Bereich von 0,2 bis 0,4 Wh/cm<sup>3</sup> werden heute kommerziell mit sogenannten Lithiumionenbatterien realisiert.  
15 Diese bestehen meist aus einem flüssigen organischen Lösungsmittel (z.B. EC/DEC) mit Lithium-Salz (z.B. LiPF<sub>6</sub>), einer Anode aus Graphit mit interkaliertem Lithium und einer Kathode aus Lithiumkobaltoxid, wobei das Kobalt auch teilweise oder vollständig durch Nickel oder Mangan ersetzt  
20 sein kann.

Bekanntlich ist die Lebensdauer solcher Lithiumionenbatterien recht begrenzt, sodass sie oft noch während der Lebensdauer des zu versorgenden Gerätes ersetzt werden müssen. Zudem ist die  
25 Ersatzbeschaffung gemeinhin teuer und die Entsorgung der Altbatterien problematisch, da einige der Inhaltsstoffe nicht umweltverträglich sind.

Im Betrieb erweisen sich die Batterien nach dem Stand der Technik in vielen Anwendungen als nicht ausreichend leistungsfähig (z.B. Offline-Betrieb  
30 eines Notebooks max. für wenige Stunden). Für den Einsatz von Elektroden, die höhere Spannungen ermöglichen, beispielsweise 5 V oder mehr, sind

die Batterien chemisch instabil; die organischen Elektrolytbestandteile beginnen sich bei Spannungen über 2,5 V zu zersetzen. Der flüssige Elektrolyt stellt ohnehin ein Sicherheitsproblem dar: neben Auslauf-, Brand- und Explosionsgefahr ist auch das Wachstum von Dendriten möglich, was zu einer hohen Selbstentladung und Erhitzung führen kann.

Für einige technische Zielsetzungen sind Flüssigelektrolytbatterien grundsätzlich nachteilig, weil sie stets eine Mindestdicke besitzen müssen und somit als dünne Energiespeicher, z.B. auf Chipkarten, nur beschränkt einsetzbar sind.

Auch feste Lithiumionenleiter, wie etwa  $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$  ( $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-y}\text{N}_y$ , LIPON) sind bekannt und im Labormaßstab in Dünnschichtbatterien verwendet worden. Allerdings besitzen diese Materialien allgemein eine deutlich geringere Lithiumleitfähigkeit als Flüssigelektrolyte. Feste Lithiumionenleiter mit den besten Ionenleitfähigkeiten sind  $\text{Li}_3\text{N}$  und Li- $\beta$ -alumina. Beide Verbindungen sind sehr empfindlich gegenüber Wasser (Feuchte).  $\text{Li}_3\text{N}$  zersetzt sich schon bei einer Spannung von 0,445 V bei Raumtemperatur; Li- $\beta$ -alumina ist chemisch nicht stabil.

In der Arbeit von Thangadurai et al. "Novel fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M = Nb, Ta)" (J. Am. Ceram. Soc. 86, 437 – 440, 2003) wurden Lithiumionenleiter mit granatartiger Struktur vorgestellt.

Bei Granaten handelt es sich um Orthosilikate der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ , wobei A und B achtfach bzw. sechsfach koordinierte Kationenstellen darstellen. Die einzelnen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sind miteinander durch ionische Bindungen mit den interstitiellen B-Kationen verbunden.

Die Verbindungen der Formel  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M = Nb, Ta) weisen eine granatartige Struktur auf. Sie kristallisieren in einer kubischen Symmetrie mit der Gitterkonstante  $a = 12,797 \text{ \AA}$  bzw.  $12,804 \text{ \AA}$  für die entsprechende

Verbindung mit  $M = \text{Nb}$  bzw.  $\text{Ta}$ . Verglichen mit der idealen Granatstruktur liegt ein Überschuss von 16 Lithiumionen pro Formeleinheit vor. Die  $\text{La}^{3+}$ - und  $\text{M}^{5+}$ -Ionen besetzen die achtfach bzw. sechsfach koordinierten Stellen, während Lithiumionen Positionen mit sechsfacher Koordination einnehmen.

5 Die Ähnlichkeit zwischen der idealen Granatstruktur und  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  liegt darin, dass Alkali/Seltenerdmetall-Ionen die dodekaedrischen (achtfachen) Koordinationsstellen besetzen und M-Atome die sechsfach koordinierten Positionen besetzen. Der Hauptunterschied der Strukturen liegt darin, dass in der idealen Granatstruktur Si die Position mit vierfacher Sauerstoff-Koordination einnimmt, wohingegen in dem granatartigen  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  Li die stark verzerrten oktaedrischen Positionen besetzt. Die granatartige Struktur weist zwei Typen von  $\text{LiO}_6$ -Oktaedern auf; von diesen ist  $\text{Li(I)O}_6$  stärker verzerrt als  $\text{Li(II)O}_6$ .  $\text{MO}_6$ -Oktaeder sind kubisch von sechs  $\text{LiO}_6$ -Oktaedern und zwei Lithium-Leerstellen umgeben. Die Leerstellen sind entlang der Achsen zwischen den benachbarten  $\text{MO}_6$ -Oktaedern angeordnet.

Die granatartigen  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ -Verbindungen weisen eine merkliche Lithiumionenleitfähigkeit auf. Insbesondere wurde an der Tantal-haltigen Verbindung  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  gezeigt, dass Volumen- und Korngrenzenleitfähigkeit bei der granatartigen Struktur dazu tendieren, in vergleichbarer Größenordnung zu liegen. Die totale Leitfähigkeit liegt damit außerordentlich hoch, sogar über der von Li- $\beta$ -alumina oder von  $\text{Li}_9\text{AlSiO}_8$ , jedoch immer noch deutlich unter den Leitfähigkeiten von LISICON oder  $\text{Li}_3\text{N}$ .

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, verbesserte feste Ionenleiter bereitzustellen, die eine hohe Ionenleitfähigkeit, eine geringe elektronische Leitfähigkeit und eine hohe chemische Stabilität aufweisen. Insbesondere lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, verbesserte Lithiumionenleiter bereitzustellen.

30 Es wurde gefunden, dass die Materialien mit granatartiger Struktur eine überraschend hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Die neuartigen festen

Ionenleiter sind formal von den bereits bekannten granatartigen Strukturen der Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  abgeleitet. Überraschenderweise ergeben sich aus dieser Verbindung durch aliovalente Substitution granatartige Strukturen mit deutlich verbesserter Ionenleitfähigkeit.

5

Unter „aliovalenter Substitution“ versteht man die Substitution eines Ions durch ein Ion einer anderen Oxidationsstufe, wobei die daraufhin erforderliche Ladungskompensation durch Kationenleerstellen, Anionenleerstellen, interstitielle Kationen und/oder interstitielle Anionen erfolgen kann.

10

Durch aliovalente Substitutionen ausgehend von den bekannten granatartigen Strukturen  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  kann erfindungsgemäß die Konnektivität des Netzwerkes erhöht und die Anzahl an verfügbaren Leerstellen variiert werden. Dabei werden bevorzugt die  $\text{La}^{3+}$ -Stellen aliovalent substituiert, beispielsweise durch zweiwertige Kationen. Der Ladungsausgleich kann bevorzugt durch  $\text{Li}^+$ -Kationen erfolgen. Durch geeignete Dotierung kann die Leitfähigkeit der Struktur maßgeschneidert werden.

20

Darüber hinaus können erfindungsgemäß anstelle von Li, La, M und O auch beliebige andere Elemente oder Kombinationen von Elementen eingesetzt werden. Durch teilweise oder vollständige formale Substitution der Li-Kationen durch andere Metallkationen, insbesondere durch Alkaliionen, gelingt es, beliebige Ionenleiter zu erhalten. Die erfindungsgemäßen festen Ionenleiter sind durch die oben ausführlich beschriebene granatartige Struktur gekennzeichnet.

25

Somit stellt die vorliegende Erfindung einen festen Ionenleiter mit einer granatartigen Kristallstruktur bereit, der die stöchiometrische Zusammensetzung

30



aufweist, worin

L jeweils unabhängig ein beliebiges bevorzugt einwertiges Kation ist,  
A jeweils unabhängig ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation ist,  
G jeweils unabhängig ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation ist,  
M jeweils unabhängig ein drei-, vier- oder fünfwertiges Kation ist,

5  $0 < x \leq 3, 0 \leq y \leq 3, 0 \leq z \leq 3$  und

worin O teilweise oder vollständig ersetzt sein kann durch zweiwertige und/oder dreiwertige Anionen wie z.B.  $N^{3-}$ .

10 Innerhalb einer Struktur dieser formalen Zusammensetzung können L, A, G und M jeweils gleich oder unterschiedlich sein.

L ist besonders bevorzugt ein Alkalimetallion, beispielsweise  $Li^+$ ,  $Na^+$  oder  $K^+$ . Dabei sind insbesondere auch Kombinationen verschiedener Alkalimetallionen für L möglich.

15

A stellt ein beliebiges ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation oder beliebige Kombinationen davon dar. Bevorzugt können für A zweiwertige Metallkationen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Erdalkalimetallionen wie Ca, Sr, Ba und/oder Mg, sowie zweiwertige  
20 Übergangsmetallkationen wie z.B. Zn.

G stellt ein beliebiges zwei-, drei-, vier- oder fünfwertiges Kation oder beliebige Kombinationen davon dar. Bevorzugt können für G dreiwertige Metallkationen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist  $G = La$ .

25

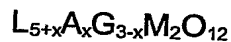
M stellt ein beliebiges zwei-, drei-, vier- oder fünfwertiges Kation oder beliebige Kombinationen davon dar. Bevorzugt können für M fünfwertige Kationen eingesetzt werden. Weiter bevorzugt ist M ein Übergangsmetall, das bevorzugt ausgewählt ist aus Nb und Ta. Weitere Beispiele für  
30 geeignete fünfwertige Kationen sind Sb und V. Bei der Auswahl von M ist es günstig, Übergangsmetall-Ionen zu wählen die eine hohe Stabilität gegenüber einer Reduktion aufweisen. Am meisten bevorzugt ist  $M = Ta$ .



In einer Struktur der obigen Zusammensetzung kann  $O^{2-}$  ganz oder teilweise durch andere Anionen ersetzt sein. Beispielsweise ist es günstig,  $O^{2-}$  ganz oder teilweise durch andere zweiwertige Anionen zu ersetzen. Außerdem kann  $O^{2-}$  auch durch dreiwertige Anionen aliovalent substituiert werden mit  
5   entsprechendem Ladungsausgleich.

In der obigen Zusammensetzung ist weiter  
 $0 < x \leq 3$ , bevorzugt  $0 < x \leq 2$  und besonders bevorzugt  $0 < x \leq 1$ ;  
 $0 \leq y \leq 3$ , und  $0 \leq z \leq 3$ . Das stöchiometrische Verhältnis der Komponenten  
10   wird dabei so gewählt, dass eine insgesamt ungeladene granatartige Struktur vorliegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist L ein einwertiges Kation, A ist ein zweiwertiges Kation, G ist ein dreiwertiges Kation und M ist ein fünfwertiges Kation. Weiter ist in dieser bevorzugten  
15   Ausführungsform die Stöchiometrie der Verbindung bevorzugt:



worin x wie oben definiert ist und bevorzugt  $0 < x \leq 1$  ist.

20   Die vorliegende Erfindung stellt in einem spezielleren Aspekt einen festen Litiumionenleiter der stöchiometrischen Zusammensetzung  $Li_6Ala_2M_2O_{12}$  bereit, wobei A ein zweiwertiges Metall bedeutet und M ein fünfwertiges Metall bedeutet. Innerhalb einer Struktur dieser formalen Zusammensetzung können A und M jeweils gleich oder unterschiedlich sein.

25   Vorzugsweise wird A ausgewählt aus Erdalkalimetallen, bevorzugt aus Ca, Sr, Ba und/oder Mg. Ebenfalls bevorzugt kann A aus zweiwertigen Übergangsmetallen ausgewählt werden wie beispielsweise A = Zn. Am meisten bevorzugt ist A = Sr oder Ba.

30   M kann ein beliebiges fünfwertiges Kation, beispielsweise ein Metall in der Oxidationsstufe +V sein, bevorzugt ist M ein Übergangsmetall, das bevorzugt ausgewählt ist aus Nb und Ta. Weitere Beispiele für geeignete

fünfwertige Kationen sind Sb und V. Bei der Auswahl von M ist es günstig, Übergangsmetall-Ionen zu wählen die eine hohe Stabilität gegenüber einer Reduktion durch elementares Lithium aufweisen. Am meisten bevorzugt ist  $M = Ta$ .

5 Lithiumionenleiter der Zusammensetzung  $Li_6Ala_2M_2O_{12}$  weisen eine granatartige Kristallstruktur auf. Gegenüber den bekannten Verbindungen der Zusammensetzung  $Li_5La_3M_2O_{12}$  wurde La formal durch ein zweiwertiges Ion A und ein Lithium-Kation ersetzt und somit der Lithiumanteil der Struktur erhöht. Dadurch gelingt es, mit den Verbindungen der vorliegenden Erfindung deutlich verbesserte Lithiumionenleiter bereitzustellen.

10 Die Materialien der Zusammensetzung  $Li_6Ala_2M_2O_{12}$  weisen gegenüber den Verbindungen des Standes der Technik eine erhöhte Lithiumleitfähigkeit auf. Beispielsweise liegt die Lithiumleitfähigkeit von  $Li_6Ala_2Ta_2O_{12}$  ( $A = Sr, Ba$ ) mit  $10^{-5}$  S/cm bei 20 °C um eine Größenordnung höher als die von LIPON. Aufgrund der Granatstruktur der Verbindungen der vorliegenden Erfindung, bei der es sich um eine 3D-isotrope Struktur handelt, ist die Lithiumionenleitung ohne Vorzugsrichtung dreidimensional möglich.

20 Die elektronische Leitfähigkeit der Verbindungen der vorliegenden Erfindung ist dagegen vernachlässigbar gering. Die polykristallinen Proben der Verbindungen der vorliegenden Erfindung zeigen einen geringen Korngrenzenwiderstand, sodass die Gesamtleitfähigkeit sich nahezu ausschließlich aus der Volumenleitfähigkeit ergibt.

30 Ein weiterer Vorteil der Materialien ist ihre hohe chemische Stabilität. Die Materialien zeigen insbesondere keine erkennbaren Veränderungen unter Erwärmung in Kontakt mit geschmolzenem Lithium. Bei Temperaturen bis 350 °C und Gleichspannungen bis 6 V zeigen sich keine chemischen Zersetzungen.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren

zur Herstellung der festen Ionenleiter mit granatartiger Struktur. Die Verbindungen können durch Umsetzung entsprechender Salze und/oder Oxide der enthaltenen Elemente, beispielsweise durch eine Festphasenreaktion gebildet werden. Besonders geeignete Ausgangsmaterialien sind Nitrate, Carbonate und Hydroxide, die im Verlauf der Umsetzung in entsprechende Oxide umgewandelt werden.

Spezieller betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der festen Ionenleiter der Zusammensetzung  $L_{5+x}A_xG_{3-x}M_2O_{12}$ , (z.B.  $Li_6AlLa_2M_2O_{12}$ ).

Die Materialien können durch Umsetzung entsprechender Salze und/oder Oxide von A, G und M mit einem Hydroxid, Nitrat oder Carbonat von L in einer Festphasenreaktion erhalten werden. A und M sind dabei wie oben definiert. Bevorzugt wird das zweiwertige Metall A in Form von Nitraten eingesetzt. Dabei sind  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$  und  $Ba(NO_3)_2$  bevorzugt. Für G wird bevorzugt La eingesetzt, welches bevorzugt in Form von  $La_2O_3$  verwendet wird. M wird vorteilhafterweise als Oxid eingesetzt, bevorzugt sind  $Nb_2O_5$  und  $Ta_2O_5$ . L wird bevorzugt in Form von  $LiOH$ ,  $LiNO_3$  oder  $Li_2CO_3$  eingesetzt. Beispielsweise kann bevorzugt  $LiOH \cdot H_2O$  verwendet werden. Um einen Gewichtsverlust an L (z.B.  $L = Li$ ) bei der Wärmebehandlung der Proben auszugleichen, wird das entsprechende Salz bevorzugt im Überschuss eingesetzt, geeignet ist beispielsweise ein Überschuss von 10 %.

Die Ausgangsstoffe werden in einem ersten Schritt gemischt und können beispielsweise durch Zirkonoxid-Kugelmahlen in 2-Propanol gemahlen werden. Das so erhaltene Gemisch wird anschließend für mehrere Stunden, bevorzugt für 2-10 h, an Luft auf Temperaturen im Bereich von bevorzugt 400-1000 °C erhitzt. Besonders geeignet sind dabei Temperaturen von ca. 700 °C und eine Wärmebehandlungsdauer von etwa 6 Stunden. Anschließend wird erneut ein Mahlvorgang durchgeführt, vorzugsweise ebenfalls durch Zirkonoxidkugelmahlen in 2-Propanol. Das Reaktionsprodukt wird anschließend bei isostatischem Druck in Formstücke, beispielsweise in Pellets, gepresst. Diese werden dann für mehrere

Stunden, bevorzugt für 10-50 h, weiter bevorzugt für 20-30 h, bei Temperaturen im Bereich von bevorzugt 700-1200 °C, weiter bevorzugt 800-1000 °C, gesintert. Besonders geeignet sind dabei Temperaturen von ca. 900 °C und eine Wärmebehandlungsdauer von etwa 24 Stunden. Bei diesem Sintervorgang ist es vorteilhaft, die Proben mit einem Pulver der gleichen Zusammensetzung abzudecken, um übermäßige Verluste des L-Hydroxids zu vermeiden.

Die mit dem Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung erhaltenen festen Ionenleiter (z.B. Lithiumionenleiter) sind als Festkörperelektrolyte ein wertvolles Ausgangsmaterial.

Da die Materialien eine außergewöhnlich hohe Ionenleitfähigkeit bei vernachlässigbarer Elektronenleitung besitzen, können sie als Feststoffelektrolyt für Batterien (z.B. Lithiumbatterien) mit sehr hoher Energiedichte verwendet werden. Die hohe Stabilität der Materialien gegenüber chemischen Reaktionen z.B. mit elementarem Lithium und gängigen Elektrodenmaterialien führt dazu, dass beispielsweise die festen Lithiumionenleiter der vorliegenden Erfindung in Lithiumionenbatterien praktisch anwendbar sind.

Auch der Widerstand der Phasengrenze zwischen dem Feststoffelektrolyt der vorliegenden Erfindung und den Elektroden ist im Vergleich zu üblichen Elektrolytmaterialien sehr klein. Dadurch können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien Batterien mit vergleichsweise hoher Leistung (hohen Strömen) hergestellt werden. Die Verwendung der Festkörperelektrolyte der vorliegenden Erfindung bedeutet eine erhöhte Sicherheit gegenüber der Verwendung von flüssigen Elektrolyten. Dies ist insbesondere bei der Anwendung in Kraftfahrzeugen von Vorteil.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der festen Ionenleiter (z.B. Lithiumionenleiter) in elektrochromen Systemen (Fenster, Bildschirme, Fassaden etc.) sowie für die instantane

Energiespeicherung und -abgabe in Superkondensatoren (Supercaps). Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Ionenleiter gelingt es dabei, Energiedichten von Kondensatoren mit  $100 \text{ F/cm}^3$  zu erreichen. Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Verwendung der granatartigen festen Ionenleiter als Sensoren, beispielsweise für zahlreiche Gase.

Die festen Ionenleiter der vorliegenden Erfindung können in Form von Pellets oder als dünne Schichten, in kristalliner oder amorpher Form verwendet werden.

Figuren:

Fig. 1 zeigt eine Einheitszelle der Kristallstruktur von  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ );

Fig. 2 zeigt die gemessene Leitfähigkeit von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  im Vergleich mit anderen festen Lithiumionenleitern. Die erfindungsgemäßen Materialien besitzen sehr hohe ionische Leitfähigkeiten, die sich mit denen von  $\text{Li}_{3,5}\text{P}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4$  oder sogar  $\text{Li}_3\text{N}$  vergleichen lassen.

Fig. 3 zeigt den Gleichgewichtselektronenstrom als Funktion der angelegten Spannung für  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ , erhalten bei  $22^\circ\text{C}$  und bei  $44^\circ\text{C}$  durch Hebb-Wagner (HW)-Messungen mit einer Lithiumionenblockierenden Elektrode unter Verwendung von Lithium als Referenzelektrode. Die Messungen wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox bei einem Sauerstoffpartialdruck  $< 1\text{ppm}$  durchgeführt.

Die vorliegende Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter veranschaulicht.

Beispiel: Herstellung von Pellets aus  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

$\text{La}_2\text{O}_3$  (vorgetrocknet bei  $900^\circ\text{C}$  für 24 h),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{A}(\text{NO}_3)_2$  wurden in

stöchiometrischem Verhältnis mit einem 10%igen Überschuss an  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  vermischt und unter Verwendung von Zirkonoxid-Kugeln für 12 h in 2-Propanol gemahlen. Die erhaltene Mischung wurde für 12 h an Luft auf 700 °C erhitzt und anschließend erneut kugelmahlen. Anschließend wurde die Mischung mit isostatischem Druck zu Pellets gepresst und mit einem Pulver derselben Zusammensetzung bedeckt um übermäßige Verluste des Lithiumoxids zu vermeiden. Die Pellets wurden für 24 h bei 900 °C gesintert. Anschließend wurde die Leitfähigkeit und die chemische Stabilität der erhaltenen festen Lithiumionenleiter untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und in den Figuren 2 und 3 gezeigt.

Tabelle 1: Widerstand von  $\text{Li}_6\text{A}\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  (A = Sr, Ba) bei 22 °C an Luft

Verbindung	$R_{\text{vol}}$ [kΩ]	$C_{\text{vol}}$ [F]	$R_{\text{gb}}$ [kΩ]	$C_{\text{gb}}$ [F]	$C_{\text{el}}$ [F]	$\sigma_{\text{total}}$ [S $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_a$ [eV]
$\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	18,83	$3,0 \times 10^{-11}$	3,68	$8,5 \times 10^{-9}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-6}$	0,50
$\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	3,45	$1,2 \times 10^{-10}$	1,34	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-5}$	0,40

vol: Volumen  
gb: Korngrenzen

### Ansprüche

1. Fester Ionenleiter, dadurch gekennzeichnet, dass er eine granatartige Kristallstruktur aufweist und dass er eine größere Ionenleitfähigkeit als  $3,4 \times 10^{-6}$  S/cm zeigt.
2. Fester Ionenleiter, dadurch gekennzeichnet, dass er eine granatartige Kristallstruktur aufweist und dass er eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist, die formal durch aliovalente Substitution von  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ , worin M Nb oder Ta ist, abgeleitet ist.
3. Fester Ionenleiter dadurch gekennzeichnet, dass er eine granatartige Kristallstruktur aufweist und dass er die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{L}_{5+x}\text{A}_y\text{G}_z\text{M}_2\text{O}_{12}$  aufweist, worin  
L jeweils unabhängig ein beliebiges bevorzugt einwertiges Kation ist,  
A jeweils unabhängig ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation ist,  
G jeweils unabhängig ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Kation ist,  
M jeweils unabhängig ein drei-, vier- oder fünfwertiges Kation ist,  
 $0 < x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 3$ ,  $0 \leq z \leq 3$ , und  
worin O teilweise oder vollständig ersetzt sein kann durch zweiwertige und/oder dreiwertige Anionen wie z.B.  $\text{N}^{3-}$ .
4. Fester Ionenleiter nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die stöchiometrische Zusammensetzung
$$\text{L}_{5+x}\text{A}_x\text{G}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$$
ist, und worin  
 $0 < x \leq 1$ ,  
L ein einwertiges Alkalimetall-Kation ist,  
A ein zweiwertiges Metallkation ist,  
G ein dreiwertiges Kation ist, und  
M ein fünfwertiges Kation ist.

5. Fester Ionenleiter nach Anspruch 3 oder 4, wobei L ausgewählt ist aus Li, Na und K jeweils gleich oder verschieden sein kann.

6. Fester Ionenleiter nach Anspruch 5, wobei L = Li ist.

5

7. Fester Ionenleiter nach einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei A ausgewählt ist aus zweiwertigen Kationen, bevorzugt Erdalkalimetallionen.

10

8. Fester Ionenleiter nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei M ausgewählt ist aus Übergangsmetallionen

9. Fester Ionenleiter nach einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei A ausgewählt ist aus Ca, Sr und/oder Ba und wobei M ausgewählt ist aus Nb und Ta.

15

10. Fester Ionenleiter nach Anspruch 8 oder 9, wobei A ausgewählt ist aus Sr und Ba und wobei M Ta ist.

20

11. Fester Ionenleiter nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass er bei Lithium-Aktivitäten entsprechend einer Spannung von 5 V gegenüber elementarem Lithium stabil ist.

25

12. Verfahren zur Herstellung eines festen Ionenleiters nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Salze und/oder Oxide von L, A, G und M und miteinander umgesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einer Festphasenreaktion erfolgt.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13 zur Herstellung eines festen Ionenleiters nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass L und A in Form von Nitraten, Carbonaten oder Hydroxiden eingesetzt



werden und mit  $G_2O_3$  und  $M_2O_5$  umgesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, welches die folgenden Schritte umfasst:

- 5 (a) Mischen der Ausgangsstoffe und Kugelmahlen, vorzugsweise mit Zirkonoxid-Kugeln in 2-Propanol,  
(b) Erhitzen des Gemischs aus (a) an Luft für 2-10 h auf 400-1000 °C;  
(c) Kugelmahlen, vorzugsweise mit Zirkonoxid-Kugeln in 2-Propanol;  
(d) Pressen des Gemischs mit isostatischem Druck zu Pellets; und  
10 (e) Sintern der mit einem Pulver der gleichen Zusammensetzung bedeckten Pellets für 10-50 h bei 700-1200 °C.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei  
in Schritt (b) das Gemisch für 6h auf 700 °C erhitzt wird; und  
15 in Schritt (e) die Pellets für 24h bei 900 °C gesintert werden.

17. Verwendung eines festen Ionenleiters nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Batterien, Akkumulatoren, Supercaps, Brennstoffzellen, Sensoren und/oder elektrochromen Vorrichtungen wie Fenstern, Bildschirmen  
20 und Fassaden.

18. Verwendung nach Anspruch 18, wobei der feste Ionenleiter in Form von Pellets, als dünne Schicht, in kristalliner oder amorpher Form verwendet wird.

### **Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft chemisch stabile feste Lithiumionenleiter,  
5 Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung in Batterien,  
Akkumulatoren, Supercaps und elektronischen Vorrichtungen.

1/3

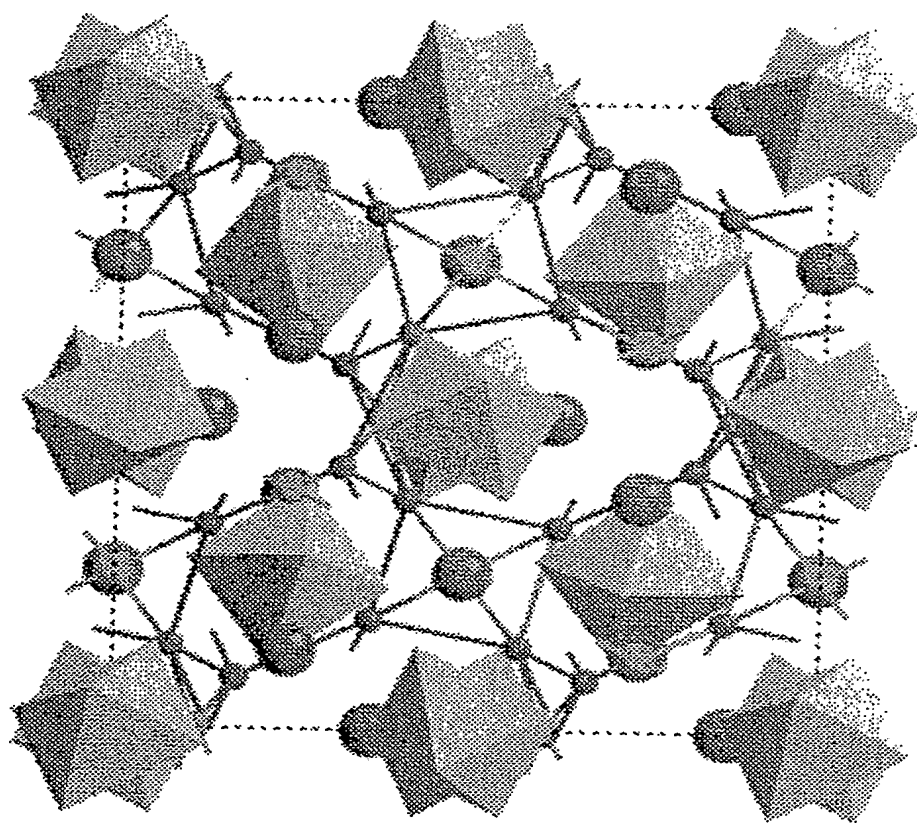


Fig. 1

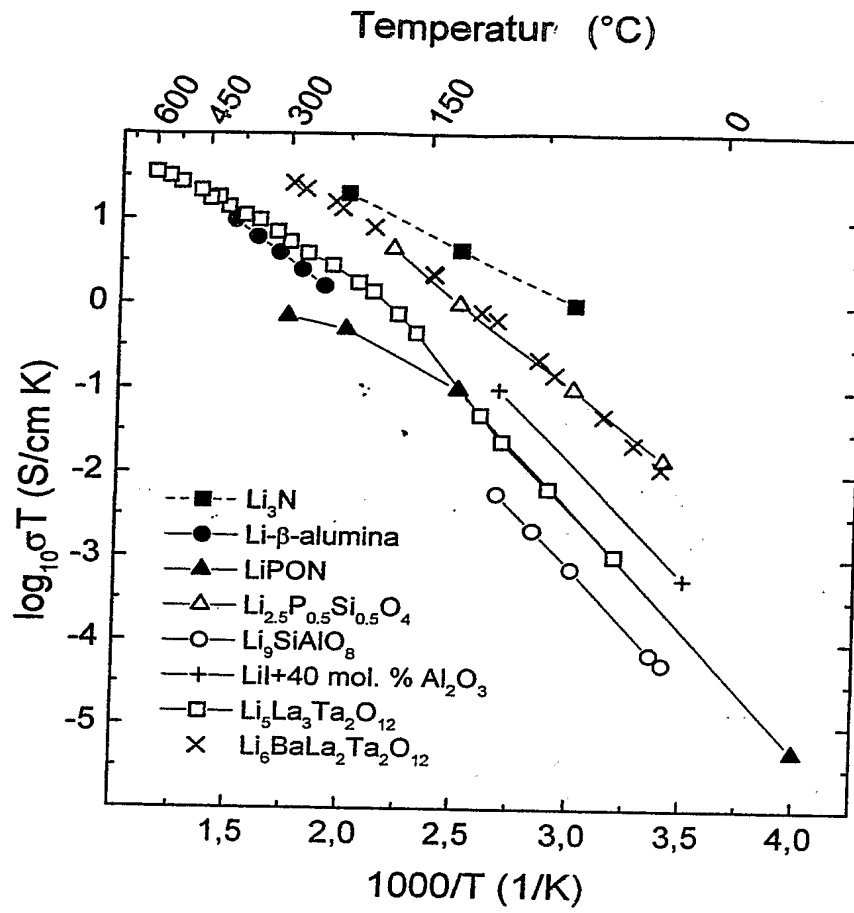


Fig. 2

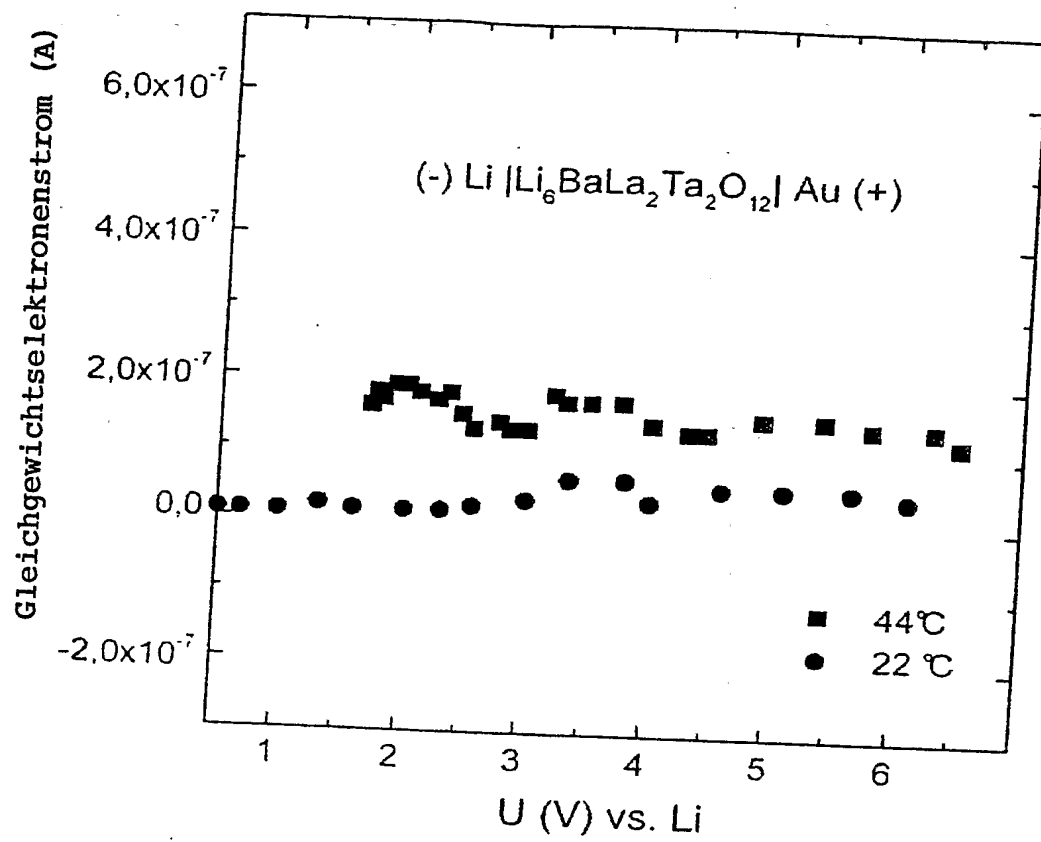


Fig. 3